

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	NUM. 475204	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION		
			21-Noviembre-1.978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	854.109		23-11-77		E.U.A.

37	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

34	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NITRODIARILAMINA"

71	SOLICITANTE (S)
	MONSANTO COMPANY (43-51-1003 A SP)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	HELMUT LUDWIG MERTEN y GENE RAY WILDER

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.265)

MCS/.

POOR QUALITY

1 La invención se refiere a la preparación de nitrodíarilaminas, que son compuestos intermedios valiosos para la preparación de colorantes y antidegradantes. Por ejemplo, la 4-nitrodifenilamina es un compuesto intermedio importante para antidegradantes para el caucho. La invención se refiere particularmente a la preparación de 4-nitrodifenilamina a partir de p-nitroclorobenceno.

#### FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

10 Es sabido el formar nitrodíarilaminas a partir de nitrohaloarenos y aminas N-acilaromáticas u otra forma activada de la amina, en presencia de un llamado aceptor de ácidos, para cuyo fin se emplea usualmente carbonato de potasio. Por razones no explicadas hasta ahora, el carbonato de sodio da resultados inferiores. El procedimiento tiene las desventajas, entre otras, de que se requieran grandes cantidades de sales inorgánicas y se forman grandes cantidades de subproductos. La eliminación de subproductos ocasiona un problema de medio ambiente. Se ha descubierto ahora un procedimiento que reduce la cantidad de material inorgánico requerido, minimiza las reacciones secundarias y reduce la carga sobre el medio ambiente.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

25 Según esta invención, se forma nitrodíarilamina haciendo reaccionar el nitrohaloareno con un derivado de metal alcalino de amina N-formilaromática, cuyo metal alcalino tiene un número atómico mayor que el litio en la agrupación periódica de los elementos. Se supone que tales derivados de metales alcalinos son sales, y así se denominan

1 - en adelante.

El tener una amina N-formilaromática en la mezcla de reacción con la sal de metal alcalino da resultados óptimos; y, en el caso de la sal de sodio, se requiere una cantidad de al menos alrededor de 0,4 moles por mol de nitrohaloareno. La sal no necesita aislarse antes de la reacción; pero, como se demuestra más adelante, puede preferirse en la cantidad molar requerida en un medio de reacción adecuado y hacerse reaccionar con nitrohaloareno. Sin embargo, la calidad de la sal es de máxima importancia para obtener buenos resultados en reacción con el nitrohaloareno. Por ejemplo, ha de estar esencialmente exenta de agua y alcohol unidos.

En una realización de la invención, la nitrodianilamina se forma haciendo reaccionar nitrohaloareno con una sal de potasio, cesio o rubidio de amina N-formilaromática. Las sales antedichas tienen propiedades especiales. La sal de sodio es de reacción más lenta, da productos de inferior calidad y mayores cantidades de subproductos. Por ejemplo, en xileno a reflujo, la velocidad de reacción de formanilida de potasio con p-nitroclorobenceno es de alrededor de veinte veces la observada con formanilida de sodio. La sal de litio no es reactiva en disolventes no polares en condiciones semejantes.

Para la reacción de p-nitroclorobenceno y una sal de formanilida, se prefiere la sal de potasio en una proporción molar de alrededor de 1,0 a 1,5 moles por mol de p-nitroclorobenceno, y más preferiblemente, de 1,2 a 1,4 moles. También se prefiere que, además de la sal de potasio, haya presente formanilida en la mezcla de reacción. La can-

1 - tidad molar de formanilida cargada puede ser igual o mayor  
que la cantidad molar de formanilida de potasio; pero, pa-  
ra minimizar los problemas de recuperación y maximizar la  
producción por volumen unitario, son ventajosas las canti-  
5 dades inferiores. El intervalo preferido es de 0,2-0,7 mo-  
les de formanilida por mol de p-nitroclorobenceno; y más  
preferiblemente de 0,4 a 0,5 moles. La formanilida sirve  
de disolvente polar y activador de la reacción. La reac-  
ción transcurre rápidamente a una temperatura de 140-180°C.  
10 La temperatura de reacción preferida es de 155-165°C. Una  
ventaja importante de la sal de potasio es que la reacción  
puede efectuarse a temperaturas inferiores a las posibles  
hasta ahora. Se entenderá que el procedimiento no se limi-  
ta a las temperaturas antedichas y que puede efectuarse a  
15 temperaturas inferiores o superiores; por ejemplo, 110-210°C,  
y en algunas realizaciones se prefieren las temperaturas  
superiores.

La presente invención hace posible la conversión  
completa de p-nitroclorobenceno, mientras que hasta ahora  
20 ha sido ventajoso recircular el para-nitroclorobenceno en  
exceso porque la formación de subproductos se hacía excosi-  
va cuando se convertía todo el p-nitroclorobenceno.

Para la reacción de sales de potasio, cesio y  
rubidio, el uso de un disolvente no es esencial, pero sí  
25 deseable. Un disolvente puede servir para controlar la tem-  
peratura de reacción, disolver la sal reaccionante, o, en  
el caso de disolventes polares, activar realmente la reac-  
ción. Frecuentemente es ventajoso el uso de mezclas de di-  
solventes polares y no polares. El procedimiento es opera-  
30 tivo con disolventes no polares inertes, tales como xileno.

1 -cumeno o diisopropilbenceno, y disolventes polares, tales  
como 1,2-bis-2-metoxietoxietano, dimetilformamida y dime-  
tilsulfóxido. Sin embargo, los disolventes polares antedi-  
5 chos son costosos y no son totalmente inertes, sino que es-  
tán expuestos a pérdidas de la reacción que afectan al di-  
solvente, así como a pérdidas en la recuperación. La pre-  
sencia de un disolvente polar es ventajosa; y se prefiere  
especialmente el uso del derivado de formilo correspondien-  
te a la sal que ha de hacerse reaccionar como activador di-  
10 solvente polar de la reacción, porque el primero es también  
un precursor del producto deseado, de modo que no se pier-  
de cualquier consumo debido a la reacción. Asimismo, los  
derivados de formilo de aminas primarias aromáticas inhi-  
ben la posterior reacción de la nitrodianilamina deseada a  
15 subproducto de amina terciaria, y sirven como disolventes  
de las sales. El derivado de formilo de una amina aromáti-  
ca primaria diferente de la usada para formar la sal puede  
usarse si se desea una mezcla de productos de nitrodianil-  
amina. En las condiciones de la reacción de las sales de  
20 metales alcalinos de derivados de formilo de aminas aromáti-  
cas primarias, ni el agua ni el alcohol pueden considerer-  
se disolventes inertes. Se ha observado que los alcoholes  
reaccionan con el nitrohaloareno formando cantidades impor-  
tantes del correspondiente éter de alcohol nitroarilo. Asi-  
25 mismo, las sales de metales alcalinos están expuestas a la  
hidrólisis en presencia de agua.

Según otra realización de la invención, se ha  
descubierto un procedimiento practicable para condensar las  
sales de sodio económicamente ventajosas, por aplicación de  
30 los principios antes descritos para optimizar la reacción

1 con la sal de potasio. La sal de sodio se activa por medio  
de proporciones suficientemente altas de los derivados de  
formilo de una amina aromática, con lo que se obtienen buenos  
rendimientos sin recurrir a los costosos disolventes  
5 polares especiales tales como dimetilformamida. De hecho,  
los resultados son inesperadamente superiores.

La evidencia experimental obtenida con calorimetría de exploración diferencial indica que las formanilidas de metal alcalino, o al menos las de los de número atómico superior al litio, forman aductos con la formanilida.  
10 La formación de tal complejo es sin duda importante para la reacción de formanilida de sodio con p-nitroclorobenceno. La formanilida de sodio funde a temperatura mucho más alta que la formanilida de potasio, pero se observa que la  
15 formación de un complejo con formanilida disminuye el punto de fusión y aumenta la reactividad por razones aún oscuras. Cuando la proporción de formanilida a p-nitroclorobenceno es 2, la velocidad de reacción con formanilida de sodio es considerablemente mayor que la observada para una  
20 proporción correspondiente de 1,4. Los resultados significan que la solvatación del estado de transición es extremadamente importante. Se observa que un disolvente no polar inhibe la velocidad de solvatación del complejo formanilida-formanilida de sodio.

25 En general, para hacer reaccionar formanilida de sodio, formanilida y p-nitroclorobenceno, es deseable usar 1,0-1,5 moles de formanilida de sodio y 0,4-2,6 moles de formanilida por mol de p-nitroclorobenceno, siendo las proporciones preferidas alrededor de 1,3 moles de formanilida  
30 de sodio y alrededor de 1,3-1,6 moles de formanilida por

1 mol de p-nitroclorobenceno. Las velocidades de reacción y  
los rendimientos de formanilida de sodio son excelentes  
cuando la proporción molar de formanilida a formanilida de  
sodio es igual o mayor que 1, preferiblemente 1-2, y la  
5 proporción molar de formanilida a p-nitroclorobenceno es  
igual o superior a 1,3. La temperatura de reacción será de  
alrededor de 20-25°C más alta para la sal de sodio que pa-  
ra la sal de potasio. Cualquier disolvente inerte, si se  
usa, ha de mantenerse en un mínimo, por el efecto perjudi-  
10 cial sobre la velocidad de reacción. El alto nivel de for-  
manilida casi elimina la formación de 4,4'-dinitrotrifenil-  
amina, pero la cantidad aumenta varias veces cuando la  
formanilida se sustituye por dimetilformamida.

Si se desea, puede añadirse anilina para reducir  
15 el desprendimiento de monóxido de carbono y finalmente dis-  
minuir el uso de ácido fórmico. Se cree que la anilina re-  
tiene monóxido de carbono por transamidación, con compues-  
to intermedio de N-formil-p-nitrodifenilamina. Así pues,  
la reducción del monóxido de carbono va acompañada de con-  
20 versión de anilina en formanilida.

Las sales de metales alcalinos de aminas N-for-  
milaromáticas pueden prepararse a partir de los correspon-  
dientes alcóxidos de metal alcalino en dimetilformamida o  
xileno. El alcohol se separa constantemente para llevar la  
25 reacción hasta su finalización. Cuando se usa xileno, un  
disolvente adecuado para preparar sales de sodio, se deja  
que la sal sólida se separe con agitación. En dimetilforma-  
mida hay presente una disolución constantemente, y se to-  
man periódicamente lecturas del refractómetro del destila-  
do hasta que se obtiene el índice de refracción del disol-  
30

1 - vente de superior punto de ebullición.

5 El método seleccionado para hacer formanilida de sodio puede influir en la calidad del producto, y, naturalmente, determina si el método es aceptable para uso comercial en relación con un procedimiento de fabricar 4-nitrodifenilamina. Por ejemplo, el sodio metálico es complejo y peligroso de manejar, desprende hidrógeno explosivo, y, si se usa en conjunción con material recirculado, como sería necesario ordinariamente en una operación comercial, 10 entra a formar parte de reacciones secundarias, con el correspondiente aumento de subproductos y reducción en el rendimiento.

15 Se ha propuesto una variedad de nitrohaloarenos para preparar nitrodianilaminas, cualquiera de los cuales parece ser adecuado para uso en el procedimiento de esta invención. Son ejemplos de tales nitrohaloarenos: o-nitroclorobenceno, o-nitrobromobenceno, p-nitroclorobenceno, p-nitrobromobenceno, m-nitroclorobenceno, m-nitrobromobenceno, 1-cloro-2-metil-4-nitrobenceno, 1-cloro-3-metil-4-  
20 -nitrobenceno, 1-cloro-2-nitronaftaleno, 3,4-dicloronitrobenceno, 3-metil-4-cloronitrobenceno, 2-metil-4-cloronitrobenceno, 2-etil-4-cloronitrobenceno, 2,3-dimetil-4-cloronitrobenceno, 2,5-dimetil-4-cloronitrobenceno, 3,5-dimetil-4-cloronitrobenceno, y p-nitrofluorobenceno.

25 Se cree que el procedimiento es general para la condensación de aminas aromáticas primarias en forma de las antedichas sales de metales alcalinos de los derivados de formilo, pero se ha examinado del modo más amplio con formanilidas. Son adecuadas las formanilidas sustituidas en  
30 el núcleo de benceno por uno o más sustituyentes inertes

1 en las condiciones de reacción, por ejemplo uno o más sus-  
tituyentes de alcoholo, alcoxi, nitro, fluoro o cloro. Son  
ejemplos ilustrativos de formanilidas sustituidas que pue-  
den usarse en el procedimiento las sales de metales alcali  
5 nos de: 3-cloroformanilida, 4-cloroformanilida, 2-metilfor-  
manilida, 3-metilformanilida, 4-metilformanilida, 3-etil-  
formanilida, 3,4-dimetilformanilida, 3-metoxiformanilida,  
4-metoxiformanilida, 4-etilformanilida, 4-isopropilforma-  
nilida, 4-butilformanilida, 3,4-dicloroformanilida, y 4-ni-  
10 troformanilida.

La reacción puede efectuarse en recipientes de  
acero inoxidable, acero suave, vidrio o revestidos interior  
mente de vidrio. Una vez que la condensación alcanza un  
punto final seleccionado, el subproducto de halogenuro de  
15 metal alcalino puede separarse por lavado con agua; el di-  
solvente, si lo hay, se separa por destilación, y el resi-  
duo se enfría a alrededor de 5°C para recuperar nitrodi-  
arilamina por cristalización.

#### 20 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

##### Ejemplo I

##### Formanilida de potasio seca

25 La formanilida de potasio que se cree un nuevo  
compuesto puede prepararse y aislarse como sigue: a partir  
de 122 partes en peso (1,3 moles) de hidróxido de potasio  
al 46%, 300 partes en peso de butanol y 100 partes en peso  
de xileno, se preparan 1,3 moles de butóxido de potasio se-  
parando agua por destilación en un colector de agua apro-  
30 piado. El butóxido de potasio se añade después a una suspen

1 - sión de 156 partes en peso de formanilida en 250 partes en  
peso de xileno a temperatura ambiente. La suspensión de  
butanol y xileno se destila en vacío (100 mm Hg) hasta  
que el índice de refracción de las cabezas es de 1,497,  
5 añadiéndose xileno para mantener el volumen. La suspensión  
se enfría hasta temperatura ambiente y el vacío se deja de  
aplicar bajo nitrógeno. La suspensión se filtra después y  
el xileno se sustituye por benceno, manteniendo siempre  
una capa líquida sobre la torta. El benceno se sustituye  
10 por hexano del mismo modo, la mayor parte del hexano se  
extrae y la torta se transfiere rápidamente a un recipien-  
te adecuado y se seca. Se obtiene un producto blanco cris-  
talino soluble en dimetilformamida, metanol y butanol. La  
formanilida de potasio funde a 184-186°C. Un aducto asocia-  
15 do de formanilida-formanilida de potasio funde a 140-145°C,  
y algunos ejemplos de formanilida de potasio mostrarán  
ambas exotermicidades en calorimetría de exploración dife-  
rencial.

#### 20 Ejemplo 2

En este ejemplo se ilustra la preparación de 4-  
-nitrodifenilamina usando, sin aislamiento, formanilida de  
potasio en formanilida hecha a partir de metilato de pota-  
sio, e ilustra la preparación de los compuestos intermedios  
25 de formanilida y metóxido de potasio. La proporción molar  
es de 0,7 moles de formanilida y 1,3 moles de formanilida  
de potasio por mol de p-nitroclorobenceno.

#### Formanilida.

30 Se añaden gradualmente 58,8 partes en peso de áci

1 do fórmico (97%) a 113,0 partes en peso de anilina, mante-  
niendo al mismo tiempo una temperatura de  $90 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Una vez  
completada la adición, la mezcla se calienta a temperaturas  
de reflujo durante alrededor de  $25 \pm 5$  minutos y finalmente  
5 se calienta hasta una temperatura en el recipiente de  
 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . El destilado recogido consta de 27,0 partes en  
peso de agua y una cantidad muy pequeña de ácido fórmico  
(máximo 0,3 partes en peso). Al producto que hay en el re-  
cipiente, que comprende 142,7 partes en peso de formanili-  
10 da y  $2,2 \pm 0,3$  partes en peso de anilina, se le añaden 75,0  
partes en peso de xileno.

#### Metóxido de potasio

15 Se cargan en un reactor 153,1 partes en peso de me-  
tanol y 66,0 partes en peso de hidróxido de potasio al 50%,  
y la mezcla se calienta después hasta ebullición. Los vapo-  
res se introducen en una columna adecuada para refinar me-  
tanol acuoso. El metanol exento de agua se recircula al  
reactor. La reacción es completa cuando una muestra del re-  
20 cipiente muestra un contenido de agua de menos de 0,1% en  
peso. El producto resultante es una disolución al 25% en  
peso de metilato de potasio en metanol.

#### Formanilida de potasio

25 Se prepara una mezcla de reacción mezclando una  
disolución de 184 partes en peso de metilato de potasio al  
25% en metanol (0,65 moles), alrededor de 180 partes en pe-  
so de xileno y 121 partes en peso (1,0 mol) de formanilida.  
Esta mezcla se calienta en vacío a  $75-85^{\circ}\text{C}$  y el metanol se  
30 destila de la mezcla de reacción hasta que se obtiene el

1 índice de refracción del xileno. La mezcla de reacción ca-  
liente resultante contiene alrededor de 0,65 proporciones  
moleculares de formanilida de potasio, y 0,35 proporciones  
moleculares de formanilida.

5 4-nitrodifenilamina

A la mezcla de reacción caliente antedicha de  
formanilida de potasio y formanilida en xileno se le aña-  
den 79,0 partes en peso (0,5 moles) de para-nitrocloroben-  
ceno. La disolución se calienta a reflujo, a una tempera-  
10 tura en el recipiente de alrededor de 142-143°C. La reac-  
ción empieza a una temperatura del recipiente de alrededor  
de 110-115°C, como indica el cambio de color seguido del  
desprendimiento de gas. El calentamiento se continúa duran-  
15 te unas ocho horas. La mezcla de reacción se enfría después  
a 40°C agitando al mismo tiempo. Por reposo cristaliza un  
sólido amarillo. Se añaden 300 partes en peso de agua y,  
después de agitar la suspensión resultante durante 0,5 ho-  
ras, los sólidos se filtran y se lavan con xileno. Las  
20 aguas madres se concentran para recuperar una segunda co-  
secha. El rendimiento de 4-nitrodifenilamina es de alrede-  
dor de 87% y la conversión de p-nitroclorobenceno es de  
alrededor de 95%. Los tiempos de reacción pueden reducir-  
se reduciendo la cantidad de xileno.

25 Los rendimientos más altos a la temperatura míni-  
ma de reacción se obtienen a partir de formanilida de pota-  
sio esencialmente anhidra, pero pequeñas cantidades de  
agua tienen poco efecto. A partir de una mezcla de reacción  
de 31,8 partes en peso (0,2 moles) de formanilida de pota-  
sio seca, 24,2 partes en peso (0,154 moles) de para-nitro-

1 - clorobenceno, 9,3 partes en peso (0,077 moles) de formanilida, y 25 partes en peso de xileno, se obtiene, después de calentar a 137-149°C durante unos 125 minutos, un rendimiento de 92% de 4-nitrodifenilamina y una conversión de 97%. La adición de 0,5% en peso y 1,0% en peso de agua, respectivamente, basado en la formanilida de potasio, da como resultado una pequeña o nula reducción de rendimiento y conversión. La adición de 1,0% en peso de hidróxido de potasio al 45% mejora ligeramente el rendimiento. El efecto inocuo de un poco de agua libre contrasta con el efecto perjudicial del agua ligada. La formanilida de potasio forma un monohidrato que se hidroliza rápidamente cuando se calienta por encima de temperaturas de 85-90°C. La sustitución de aproximadamente la mitad de la formanilida por anilina en el procedimiento anterior da un resultado comparable. La presencia de anilina reduce el monóxido de carbono subproducto en alrededor del 40%, con formación de formanilida, por un mecanismo no perfectamente comprendido.

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitrodifenilamina usando, sin aislamiento, formanilida de potasio en formanilida, preparada a partir de butóxido de potasio, e ilustra la preparación de formanilida usando disolvente inerte recuperado de un lote previo, y la preparación de butóxido de potasio. La proporción molar es de 0,5 moles de formanilida y 1,3 moles de formanilida de potasio por mol de p-nitroclorobenceno. El ejemplo demuestra que la formanilida, anilina y 4-nitrodifenilamina pueden recircularse sin cambiar el curso de la reacción.

1

Formanilida

A 51,2 partes en peso de anilina y 71,6 partes en peso de xileno recuperado que tenía una composición de 30,0 partes en peso de xileno, 16,3 partes en peso de anilina y 25,3 partes en peso de formanilida, en un recipiente de reacción adecuado, se les añaden 34,1 partes en peso de ácido fórmico (97%) gradualmente, manteniendo al mismo tiempo una temperatura máxima de 95°C. Una vez completada la adición, la mezcla se mantiene durante alrededor de una hora a 90-95°C. La mezcla se calienta después gradualmente a 165-170°C. El destilado recogido consta de 13,8 partes en peso de agua, 0,1 partes en peso de xileno y 2,2 partes en peso de formiato de anilina. El producto del recipiente de reacción contiene 109 partes en peso de formanilida, 29,9 partes en peso de xileno, y 1,8 partes en peso de anilina.

5

10

15

Butóxido de potasio

Bajo una atmósfera protectora de nitrógeno, 80,5 partes en peso de hidróxido de potasio al 45%, 154 partes en peso de 1-butanol y 175 partes en peso de xileno, se introducen en un aparato fabricante de butóxido. El aparato fabricante de butóxido es un recipiente provisto de un agitador, una columna de dos o tres platos y un condensador. El destilado de la columna se lleva a un separador de fases. Se aplica calor al recipiente, y, a medida que la temperatura del contenido del recipiente se acerca a 105°C, tiene lugar la vaporización. El punto de ebullición inicial del vapor en la parte superior de la columna es de alrededor de 80°C. La destilación se efectúa todo lo rápidamente que se puede para hacer máxima la separación de agua. A me-

20

25

30

1 dida que procede la destilación, la temperatura en el reci-  
piente se eleva a  $136 \pm 2^{\circ}\text{C}$  y la temperatura del vapor se  
eleva a  $116 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . La capa de agua inferior se separa conti-  
nuamente, y la capa orgánica superior se recircula a la  
5 parte superior de la columna. La destilación se continúa  
hasta que el contenido de agua de la masa de reacción es  
inferior a 0,5%, determinado por una valoración de Karl  
Fischer. El lote se enfría a  $50-60^{\circ}\text{C}$  y ya queda dispuesto  
para su uso en la operación siguiente.

10

#### Formanilida de potasio

El aparato de fabricación de formanilida de po-  
tasio está provisto de un agitador, una columna de cinco  
bandejas y un chorro de vacío. El producto antes descrito  
15 que comprende 109,0 partes en peso de formanilida y 1,8  
partes en peso de anilina en xileno se mezcla con xileno  
en el aparato fabricante de formanilida de potasio hasta  
llevar el total a 247,2 partes en peso. Se añade después,  
tan rápidamente como sea posible, toda la carga de butóxi-  
do de potasio. Por esta operación se genera poco o nada de  
20 calor. El reactor se cierra, se aplica vacío, y la presión  
absoluta se ajusta a  $100 \pm 5$  mm. Se aplica calor al reactor  
para efectuar la destilación. El destilado inicial aparece  
a una temperatura del recipiente de alrededor de  $74^{\circ}\text{C}$ , dan-  
do una temperatura de vapor de  $65^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del  
25 vapor asciende rápidamente a  $68-70^{\circ}\text{C}$  y permanece relativa-  
mente constante hasta que se hace bajo el contenido de bu-  
tanol en el recipiente. Inicialmente, todos los reaccionan-  
tes están en disolución. A la mitad aproximadamente de la  
30 destilación empieza a precipitar la formanilida de potasio.

10118

1 En las etapas finales, la carga de reacción es una suspen-  
sión espesa. A medida que se agota el butanol, la tempera-  
tura del vapor asciende alrededor de 10°C hasta 78-80°C y  
la temperatura en el recipiente a alrededor de 85°C. Tan  
5 pronto como tiene lugar tal elevación de temperatura, se  
determinan índices de refracción sobre muestras del desti-  
lado. La separación de butanol es completa cuando se alcan-  
za un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,496. La suspensión  
contiene 103 partes en peso de formanilida de potasio,  
10 30,2 partes en peso de formanilida, 2,1 partes en peso de  
anilina, 0,3 partes en peso de formiato de potasio, y 272,0  
partes en peso de xileno. La suspensión de formanilida de  
potasio está ahora dispuesta para la condensación con p-ni-  
troclorobenceno para preparar 4-nitrodifenilamina.

15

4-nitrodifenilamina

A la suspensión antedicha de 103,0 partes en pe-  
so de formanilida de potasio, 30,2 partes en peso de forma-  
nilida, 2,1 partes en peso de anilina, y 0,3 partes en pe-  
20 so de formiato de potasio en 272,0 partes en peso de xile-  
no, se le añaden 78,5 partes en peso de p-nitroclorobence-  
no a  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ . La disolución se calienta a reflujo en una  
columna de 5 platos con una toma que permite la toma de  
muestras de cabezas entre el reactor y la columna. La tem-  
25 peratura del recipiente es de  $145 \pm 5^\circ\text{C}$  a reflujo. La reac-  
ción empieza a una temperatura de la carga de  $120 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  
como indica el desprendimiento de monóxido de carbono acom-  
pañado de un cambio de calor de la carga de amarillo a rojo  
intenso. Tan pronto como el calentamiento es completo y se  
30 establece el reflujo, se comienza el flujo de salida de ca-

1 -bczas a una velocidad suficiente para separar 200 partes  
en peso de xileno. Cuando se logra ésto, la temperatura de  
la carga es de  $162 \pm 3^{\circ}\text{C}$  y la conversión de p-nitrocloroben-  
ceno es superior a 90%. El punto final de la reacción se  
5 alcanza cuando el contenido de para-nitroclorobenceno es  
menor de alrededor de 0,01%. Si es necesario, se usa un  
período de mantenimiento a la temperatura superior del ba-  
ño para alcanzar el punto final. El tiempo requerido es de  
alrededor de  $3 \pm 0,5$  horas. Una vez completada la reacción,  
10 la masa de reacción se transfiere a un recipiente de lava-  
do y se lava dos veces con 270 partes en peso de agua ca-  
liente. La capa de aceite lavada contiene 100,0 partes en  
peso (rendimiento de alrededor de 94%) de 4-nitrodifenil-  
amina, nada de p-nitroclorobenceno, 10,4 partes en peso de  
15 subproductos, 16,3 partes en peso de anilina, 25,3 partes  
en peso de formanilida y 72,0 partes en peso de xileno. A  
partir de 225,0 partes en peso del aceite lavado, se recu-  
pera aproximadamente un 90% en peso de la 4-nitrodifenilami-  
na por cristalización, recuperándose finalmente la diferen-  
20 cia después de que el xileno, la anilina y la formanilida  
se han separado y recirculado al sistema.

#### Ejemplo 4

25 Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitrodi-  
fenilamina usando, sin aislamiento, formanilida de potasio  
en formanilida preparada a partir de hidróxido de potasio  
acuoso y deshidratada a temperatura inferior a la de reac-  
ción en presencia de p-nitroclorobenceno. La presencia de  
p-nitroclorobenceno es ventajosa, aunque no se emplee pos-  
30 teriormente como reaccionante, porque reduce la formación

1 de espuma al fabricar formanilida de potasio. La proporción molar es de 0,5 moles de formanilida y 1,5 moles de formanilida de potasio por mol de p-nitroclorobenceno.

5 Formanilida.

La carga de formanilida que se añade puede prepararse como sigue: se hacen reaccionar anilina y ácido fórmico para formar formanilida y agua. La reacción se efectúa cargando anilina y xileno en un recipiente de reacción provisto de un separador de humedad y calentando a 10 45-50°C. Después se añade ácido fórmico lentamente. La formación exotérmica de formiato de anilina elevará la temperatura de la carga a alrededor de 80-90°C. La mezcla se mantiene a esta temperatura durante un período seguido de 15 una hora. La temperatura se aumenta después lentamente y se recoge agua por destilación azeotrópica. La temperatura de la carga es de alrededor de 165°C cuando la separación de agua es esencialmente completa. Se continúa el calentamiento y se separa xileno a reflujo suave al separador de 20 humedad. En el separador se recogen más agua y ácido fórmico hasta que se determina el punto final por medida de conductividad o por análisis. La temperatura final de la carga es de alrededor de 165-170°C. La formanilida resultante en disolución en xileno en el recipiente está lista para su conversión en formanilida de potasio y la condensación de esta última con p-nitroclorobenceno. 25

Formanilida de potasio

Las reacciones de formación de la formanilida de 30 potasio y de condensación se efectúan en un reactor de ace-

1 ro inoxidable que está provisto de agitación mecánica y  
un sistema de cabeza que condensa los vapores de cabezas  
y permite la separación de agua, devolviéndose el xileno  
al reactor. Se introducen en este reactor  $162,2 \pm 1,3$  par-  
5 tes en peso del lote de formanilida antedicho que contiene  
 $122,7 \pm 1,0$  partes en peso de formanilida. Se añaden también  
 $79,5 \pm 0,5$  partes en peso de p-nitroclorobenceno y xileno  
hasta completar una carga total de  $134,8 \pm 3$  partes en peso.  
El sistema se cierra y la presión en el reactor se reduce  
10 a  $65 \pm 2$  mm Hg. El calentamiento se ajusta para calentar la  
carga del reactor a  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cuando la temperatura de la  
masa de carga del reactor es de  $60^{\circ}\text{C}$ , pero antes de que  
la temperatura exceda de  $65^{\circ}\text{C}$ , se comienza una alimentación  
controlada y constante de  $85,9 \pm 0,5$  partes en peso de KOH  
15 al 50% a una velocidad de  $2,8 \pm 0,3$  partes en peso por minu-  
to. Esto da un tiempo de carga de KOH de 30 a 33 minutos.  
La temperatura no excede de  $75^{\circ}\text{C}$  durante la alimentación  
de KOH. El calentamiento se ajusta después para calentar  
de nuevo la carga del reactor a  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La ebullición de  
20 xileno y agua empieza con el comienzo de la alimentación de  
KOH, y continúa una vez que la alimentación de KOH es com-  
pleta, hasta que la aportación controlada de calor es su-  
ficiente para hacer hervir hasta  $56,3$  partes en peso de  
agua más  $900,8$  partes en peso de xileno. El agua se separa  
25 de la descarga del condensador y el xileno se hace volver  
al reactor. La temperatura de la masa de reacción no exce-  
de de  $90^{\circ}\text{C}$  durante esta deshidratación

4-nitrodifenilamina

30  
10118

La presión en el reactor se aumenta hasta la

1 atmosférica, manteniendo al mismo tiempo la velocidad de  
calentamiento antedicha. La masa de reacción de formanili-  
da de potasio se calienta hasta la temperatura de reflujo,  
que es cercana a 150°C a presión atmosférica. Cuando se  
5 alcanza el reflujo, el destilado que sale se descarga lo  
suficiente para elevar la temperatura de la masa de reac-  
ción a 163-165°C, y se separan 83,7 partes en peso de des-  
tilado, que contienen 80,8 partes en peso de xileno. La  
temperatura antedicha se mantiene durante 75 minutos y la  
10 masa de reacción se enfría rápidamente con 105,6 partes en  
peso de agua. Después de lavar la masa de reacción con agua  
caliente a 90-95°C, la 4-nitrodifenilamina se recupera por  
recristalización. El procedimiento anterior da rendimien-  
tos de 90-95% y una conversión de 98-100%

15

#### Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitro-  
difenilamina usando, sin aislamiento, formanilida de cesio  
en formanilida hecha a partir de hidróxido de cesio. La  
20 proporción molar es 0,4 moles de formanilida y 1,25 moles  
de formanilida de cesio por mol de p-nitroclorobenceno.

#### Formanilida de cesio

El procedimiento descrito por Kitchens para pre-  
25 parar la sal de potasio de orto-formotoluidina (patente de  
los EE.UU. nº 2.442.952, 8 de junio de 1948) puede adaptar-  
se con éxito a la preparación de formanilida de cesio in-  
termedia. A 75 partes en peso (0,5 moles) de hidróxido de  
cesio en 100 partes en peso de benceno se le añaden 61,5  
30 partes en peso (0,51 moles) de formanilida disueltas en 100

1 partes en peso de benceno, durante un periodo de alrededor  
de 4,75 horas a 78-80°C, separando al mismo tiempo agua  
subproducto. Se continúa el calentamiento a 80-80,5°C du-  
rante unas cuatro horas hasta recoger un total de alrededor  
5 de 12,4 partes en peso de agua. A esta temperatura, la for-  
manilida de cesio está fundida.

#### 4-nitrodifenilamina

A la suspensión resultante de formanilida de ce-  
10 sio se le añaden 63 partes en peso (0,4 moles) de p-nitro-  
clorobenceno, 7,9 partes en peso (0,065 moles) de formanil-  
lida, y 200 partes en peso de xileno. La mezcla de reacción  
se calienta a unos 140°C durante un período de alrededor  
de una hora, y se continúa el calentamiento a 140-146°C du-  
15 rante unas 3 horas. El desprendimiento de gas aumenta rápi-  
damente a unos 121°C y continúa durante la mayor parte del  
período de calentamiento. Durante el calentamiento, la pro-  
porción mayor del disolvente de hidrocarburo se separa en  
forma de destilado. La mezcla de reacción se lava con agua  
20 y después se añade xileno a 90°C. La capa orgánica se se-  
para y se seca. De la capa orgánica se aislan por cristali-  
zación 54,6 partes en peso (0,255 moles) de 4-nitrodifenil-  
amina. De las aguas madres pardas se obtienen otros 0,041  
moles. El rendimiento es de 74,1% y la conversión de 80,3%.

25 Los Ejemplos 6-10 ilustran la preparación de 4-ni-  
trodifenilaminas sustituidas usando, sin aislamiento, una  
sal de potasio de la correspondiente formanilida sustituí-  
da, siendo la proporción molar, en la formanilida sustituí-  
da, de 0,65 moles de formanilida y 1,2 moles de su sal de  
30 potasio por mol de p-nitroclorobenceno.

1

Ejemplo 62-metil-4-nitrodifenilamina

5 Para preparar 2-metil-formanilida, 321 partes en peso (3,0 moles) de o-toluidina se calientan a 90°C, y se les añaden a reflujo 147 partes en peso (3,1 moles) de ácido fórmico al 97%, a 90-97°C, durante un período de alrededor de 40 minutos. Se instala después un colector de agua y el calentamiento se continúa a 104-118°C durante unas 5

10 horas, recogiendo agua al mismo tiempo. Al cabo de alrededor de una hora se añaden 185 partes en peso de tolueno. La masa de reacción se enfría, se induce la cristalización y se añade heptano lentamente con enfriamiento. El sólido violeta que se forma se separa por filtración y se seca, dando un rendimiento de 97% de 2-metil-formanilida.

15

En un reactor se introducen 29,7 partes en peso (0,22 moles) de 2-metil-formanilida preparada como se ha descrito antes, 69,9 partes en peso (0,2 moles) de metilato de potasio al 20% en metanol, y alrededor de 170 partes

20 en peso de xileno. La mezcla se calienta durante unas dos horas a alrededor de 50-78°C a presión reducida, recogiendo al mismo tiempo el destilado. Se añade tolueno para mantener el volumen de líquido de la mezcla de reacción. La suspensión en xileno resultante de 2-metil-formanilida de potasio sustancialmente exenta de metanol se enfría a 50°C

25 y se mezcla con 24,2 partes en peso (0,154 moles) de para-nitroclorobenceno y 10,4 partes en peso (0,077 moles) de 2-metil-formanilida. La mezcla resultante se calienta y se agita a presión atmosférica durante alrededor de 1,5 horas

30 a 130-149°C. El desprendimiento de gas comienza a unos 124°C.

1 La mezcla de reacción caliente se enfría rápidamente con  
85 partes en peso de xileno y 100 partes en peso de agua a  
90°C añadida gradualmente con agitación. La capa orgánica  
se separa y se lava por segunda vez con 100 partes en pe-  
5 so de agua caliente. Del xileno se recupera 2-metil-4'-ni-  
trodifenilamina en un rendimiento de 97,5%. La conversión  
de p-nitroclorobenceno es de 100%.

#### Ejemplo 7

#### 10 4-metoxi-4'-nitrodifenilamina

La 4-metoxi-formanilida intermedia se prepara calentando 369,6 partes en peso (3,0 moles) de para-anisidina a 90°C, y añadiendo 147 partes en peso (3,1 moles) de ácido fórmico al 97% durante un período de 80 minutos a  
15 95-105°C en condiciones de reflujo. Se instala después un colector de agua y el calentamiento se continúa a 91-111°C durante unas 5 horas recogiendo agua al mismo tiempo. Se añade tolueno para ayudar a separar el agua. La mezcla de reacción se enfría, la cristalización se induce por rasca-  
20 do, y se añade heptano. La masa cristalina se enfría a 5°C y se filtra, obteniéndose, después de secar con aire, 447,6 partes en peso de 4-metoxi-formanilida en forma de un sólido púrpura.

En un reactor adecuado se introducen 33,2 partes  
25 en peso (0,22 moles) de 4-metoxi-formanilida preparada como se ha descrito antes, 69,9 partes en peso (0,2 moles) de metilato de potasio al 20% en metanol, y 85 partes en peso de xileno. La mezcla se calienta y se agita a presión reducida durante 52 minutos a 54°C, recogiendo al mismo  
30 tiempo una pequeña cantidad de destilado. Se añaden otras

1 85 partes en peso de xileno, lo que da como resultado cierta separación de un sólido blanco. El calentamiento se continúa durante una hora a 70-78°C y una presión de 100 mm Hg recogiendo destilado al mismo tiempo. Se añaden después,  
5 al residuo exento de metanol de 4-metoxi-formanilida de potasio en xileno, 22,4 partes en peso (0,154 moles) de para-nitroclorobenceno y 11,6 partes en peso (0,077 moles) de 4-metoxi-formanilida. La mezcla de reacción se calienta y se agita a presión atmosférica durante alrededor de 1,5 horas a 130-149°C. El producto se aísla de la mezcla de reacción como se ha descrito en el Ejemplo 7, para obtener 4-metoxi-4'-nitrodifenilamina en un rendimiento de 84%. La conversión de para-nitroclorobenceno es 100%.

#### 15 Ejemplo 8

##### 2-cloro-4'-nitrodifenilamina

En un reactor adecuado se cargan 34,2 partes en peso (0,22 moles) de 2-cloroformanilida, 69,9 partes en peso (0,2 moles) de metilato de potasio al 20% en metanol, y  
20 85 partes en peso de xileno. Para formar la sal de potasio la mezcla se calienta y se agita a presión reducida durante alrededor de dos horas a 54-78°C, recogiendo al mismo tiempo el destilado. Durante la reacción, se añade xileno para mantener el contenido de líquido de la mezcla de reacción. Se deja de aplicar el vacío y se añaden de una vez  
25 24,2 partes en peso (0,154 moles) de para-nitroclorobenceno y 12,0 partes en peso (0,077 moles) de 2-cloroformanilida. La mezcla se calienta y se agita a presión atmosférica durante unas 3 horas a 130-185°C. De la mezcla de reacción se obtienen 24,4 partes en peso de 2-cloro-4'-nitrodifenil-

1 amina por tratamiento como se describe en el Ejemplo 7 y  
recristalización a partir de xileno caliente.

Ejemplo 9

5 4-cloro-4'-nitrodifenilamina

En un reactor se introducen 34,2 partes en peso  
(0,22 moles) de 4-cloroformanilida, 69,9 partes en peso  
(0,2 moles) de metilato de potasio al 20% en metanol, y  
85 partes en peso de xileno. La mezcla se agita a presión  
10 reducida y se calienta a 51-85°C durante alrededor de una  
hora, recogiendo el destilado al mismo tiempo, manteniéndose  
se el contenido de líquido de la mezcla de reacción por  
adición de xileno. Se deja de aplicar el vacío y se añaden  
de una vez 24,2 partes en peso (0,154 moles) de para-nitro-  
15 clorobenceno y 12,0 partes en peso (0,077 moles) de 4-clo-  
roformanilida. La mezcla se calienta y se agita a 70-80°C  
a una presión de 100 mm Hg, separando xileno al mismo  
tiempo, y se agita a 135-158°C a presión atmosférica duran  
te unas 2 horas. La mezcla de reacción se enfría rápidamen  
20 te con 85 partes en peso de xileno, y se lava con 100 par-  
tes en peso de agua caliente. A partir del xileno cristali-  
zan sólidos a 90°C después del primer lavado con agua. La  
masa se filtra sin separar el agua obteniéndose 31,8 partes  
en peso de 4-cloro-4'-nitrodifenilamina en forma de un só-  
25 lido pardo. Del filtrado se separa una segunda cosecha de  
14,0 partes en peso.

Ejemplo 10

4,4'-dinitrodifenilamina

30 Se prepara 4-nitroformanilida de potasio ponien-

1 do en suspensión en un matraz de reacción 83 partes en pe-  
so (0,5 moles) de 4-nitroformanilida en dimetilformamida,  
añadiendo a la suspensión 62,2 partes en peso (0,5 moles)  
de KOH acuoso al 45%, y agitando a temperatura ambiente  
5 durante media hora. El sólido se separa por filtración, se  
lava con acetona y se deshidrata en 130 partes en peso de  
benceno, para obtener 46 partes en peso de 4-nitroformani-  
lida de potasio en forma de un sólido amarillo brillante.

A 40,8 partes en peso de 4-nitroformanilida de  
10 potasio (0,20 moles) preparada como se ha descrito, se les  
añaden 21,7 partes en peso (0,154 moles) de p-nitrofluoro-  
benceno, 12,8 partes en peso (0,077 moles) de 4-nitrofor-  
manilida, y 25 partes en peso de dimetilformamida. La mez-  
cla se calienta a 100°C, temperatura a la que la mezcla de  
15 reacción se hace exotérmica. La temperatura se aumenta a  
130°C durante un período de alrededor de una hora y después  
se calienta y se agita a 130-170°C durante 85 minutos. Por  
enfriamiento, la mezcla de reacción solidifica formando una  
torta anaranjada brillante. Se añade agua caliente al ma-  
20 traz de reacción y los sólidos se lavan con agitación du-  
rante 30 minutos a temperatura de reflujo. Los sólidos se  
filtran, se disuelven en dimetilformamida y se enfrían en  
un baño de hielo. Se obtienen 10 partes en peso de 4,4'-di-  
nitrodifenilamina, de p. de f. 214-16°C.

25

#### Ejemplo 11

30

Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitro-  
difenilamina a partir de formanilida de sodio y formanili-  
da, incluyendo la preparación y el aislamiento de la forma-  
nilida de sodio intermedia, así como un método adecuado pa-

1 —ra preparar formanilida de sodio a reaccionar sin aislamien  
to. La proporción molar es de 1,6 moles de formanilida y  
1,3 moles de formanilida de sodio por mol de p-nitrocloro-  
benceno.

5

#### Formanilida de sodio

A 41,6 gramos de formanilida (0,35 moles) disuel  
tos en 200 ml de xileno se le añaden gota a gota, con agi-  
tación a 80°C y una presión de 100 mm Hg, 70,2 g de metóxi  
10 do de sodio al 25% en metanol (0,325 moles). El metanol se  
separa por destilación y después el disolvente de superior  
punto de ebullición en vacío, a una temperatura en el reci  
piente inferior a alrededor de 85°C, hasta que el índice  
de refracción del destilado es el del xileno (1,497). La  
15 sal de sodio sólida se separa por filtración y se protege  
contra la humedad hasta que está dispuesta para su uso.  
Para preparar formanilida de sodio y formanilida para uso  
sin aislar la formanilida de sodio, se sigue el procedimien  
to anterior, omitiendo la operación de filtración, emplean  
20 do el exceso deseado de formanilida, y sustituyendo el me-  
tanol por xileno u otro disolvente adecuado para mantener  
flúida la suspensión. Después se añade el p-nitrocloroben-  
ceno y se separa xileno hasta que se alcanza la temperatu-  
ra deseada.

25

#### 4-nitrodifenilamina

En un reactor adecuado se cargan 78,5 partes en  
peso (0,5 moles) de p-nitroclorobenceno, 93,8 partes en pe  
so (0,65 moles) de formanilida de sodio, 96 partes en peso  
30 (0,8 moles) de formanilida. La mezcla se calienta gradual-

10118

1 mente y se agita, y, a unos 134°C, comienza el desprendi-  
miento de monóxido de carbono. El calentamiento se conti-  
núa hasta que la temperatura llega a 180°C, temperatura a  
la que la mezcla de reacción se hace autocalentante. La  
5 agitación se continúa a 180°C. Al cabo de unas dos horas  
y media se desprenden 18 partes en peso de monóxido de car-  
bono, y se detiene la reacción, se añade xileno, y la diso-  
lución en xileno se lava con 250 partes en peso de agua,  
se separa del agua y se enfría a 10°C. Los cristales de  
10 4-nitrodifenilamina que se forman se separan por filtración  
y se lavan con un poco de xileno. De las aguas madres se  
obtiene una segunda cosecha de 4-nitrodifenilamina. El ren-  
dimiento de 4-nitrodifenilamina es de 86% y la conversión  
de p-nitroclorobenceno es 96%. La presencia de la formanili-  
15 lida reduce el subproducto de amina terciaria, que se hace  
excesiva en el caso de una reacción en dimetilformamida,  
por ejemplo.

#### Ejemplo 12

20 Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitro-  
difenilamina a partir de formanilida de sodio y formanili-  
da en una proporción molar de 0,6 moles de formanilida y  
1,3 moles de formanilida de sodio por mol de p-nitrocloro-  
benceno, y demuestra la importancia de la formanilida.

25 Las reacciones se efectúan en un matraz de 500  
ml, de tres bocas y fondo redondo provisto de un agitador  
de paletas superior, una columna Oldershaw de 2 platos con  
separador Dean-Stark y condensador, termómetro, embudo de  
decantación, y medidor de gas para medir el CO desprendido.  
30 En todos los casos, los reaccionantes básicos son 60,6 gra-

1 mos (0,385 moles) de para-nitroclorobenceno y 70,6 gramos  
(0,5 moles) de formanilida de sodio. En el Ejemplo 12 se  
usan 30,6 gramos (0,25 moles) de formanilida como coadyu-  
vante de reacción para dar una proporción de 1,3 proporcio-  
5 nes moleculares de formanilida de sodio y 0,62 proporcio-  
nes moleculares de formanilida por mol de para-nitrocloro-  
benceno. El para-nitroclorobenceno y la formanilida se ca-  
lientan con mezclado a 90°C, y la formanilida de sodio se  
carga de una vez.

10 En el ejemplo comparativo 12A, que no es de la  
invención, se omite la formanilida y se añaden 10 ml de xi-  
leno como coadyuvante de reacción. En el Ejemplo comparati-  
vo 12B, también fuera de la invención, se omite la formanil-  
lida y se añaden 50 ml de dimetilformamida como coadyuvan-  
15 te de reacción. Las masas de reacción se calientan y se  
agitan como se describe en la tabla que sigue, con los re-  
sultados indicados.

Después de los períodos de calentamiento se aña-  
den 150-200 ml de xileno para enfriar rápidamente las reac-  
20 ciones, y las masas resultantes se lavan dos veces con por-  
ciones de 200 ml de agua a 90°C. Las capas de xileno se se-  
paran y se enfrían en un baño de hielo. La 4-nitrodifenil-  
amina sólida se separa por filtración y se lava con 50 ml  
de xileno frío y se seca. La cantidad de 4-nitrodifenilami-  
25 na en las aguas madres se determina por cromatografía de  
gas líquido. También se indican los moles de 4,4'-dinitro-  
trifenilamina (DNTPA) formada.

30

10118

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	<u>12</u>	<u>12A</u>	<u>12B</u>
Coadyuvante	Formanilida	xileno	dimetilfor manida
Tiempo de reacción, minutos	90	89	90
Temperatura de reacción, °C	159-171	162-183	156-159
CO, litros	8,82	4,4	6,7
Rendimiento, %	76,9	53,3	69,9
Conversión, %	96,8	93	97,7
Moles de DNTPA	0,0047	0,0043	0,0141

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra también las propiedades especiales de la formanilida de potasio como reaccionante. Se sustituye la formanilida de sodio del Ejemplo 12A por formenilida de potasio en proporciones equivalentes, usando el aparato descrito en el Ejemplo 12. Así pues, 60,6 g (0,385 moles) de p-nitroclorobenceno, 79,6 g (0,5 moles) de formenilida de potasio, y 10 ml de xileno, se calientan con agitación, y la masa de reacción se trata como se ha descrito en el Ejemplo 12. En el Ejemplo 13A el xileno se sustituye por 50 ml de dimetilformamida como coadyuvante de reacción. Los resultados se resumen en la tabla que sigue y muestran que pueden obtenerse altos rendimientos sin ningún disolvente polar. La dimetilformamida es, si acaso, perjudicial.

1

TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>13</u>	<u>13A</u>
Coadyuvante	xileno	dimetilformamida
5 Tiempo de reacción, minutos	91	90
Temperatura de reacción, °C	150-160	148-167
CO, litros	7,3	7,2
Rendimiento, %	84,9	83,9
10 Conversión, %	96,9	99,1
Moles de DNTPA	0,0154	0,0199

Ejemplo 14

15

Este ejemplo ilustra la preparación de 4-nitrodifenilamina a partir de formanilida de sodio y formanilida, e ilustra la reducción en el desprendimiento de monóxido de carbono por adición de anilina.

20

25

30

Las reacciones se efectúan calentando durante 1,5 horas 0,154 proporciones moleculares de p-nitroclorobenceno, 0,2 proporciones moleculares de formanilida de sodio (alrededor de 1,3 moles por mol de p-nitroclorobenceno) y proporciones de formanilida y anilina que van de 0,5 a 2,6 moles por mol de p-nitroclorobenceno. Las temperaturas de reacción, los moles de formanilida y anilina por mol de p-nitroclorobenceno (PNCB), los litros de monóxido de carbono desprendido, el tanto por ciento de conversión de PNCB, y los rendimientos de 4-nitrodifenilamina, se resumen en la tabla que sigue. Se advertirá que la presencia de anilina reduce la cantidad de monóxido de carbono desprendido con resultados equivalentes; pero, como se muestra por me-

1 - dio del ejemplo comparativo 14I, no puede sustituir los requerimientos mínimos de formanilida.

Ejemplo	Temperatura, °C	Moles de for manilida por mol de PNCB	Moles de anilina por mol de PNCB	Desprendimien to de gas, litros	Conversión de PNCB, %	Rendimiento %
14A	170-180	1,30	nada	6,1	95	87
14B	170-180	0,65	0,65	3,9	100	89
14C	165-174	0,50	0,5	3,3	100	88
14D	165-176	0,65	nada	4,5	97	86
14E	175-180	2,60	nada	8,2	100	96
14F	175-179	1,95	0,65	5,7	100	96
14G	175-178	1,30	1,30	3,3	100	94
14H	175-180	0,65	1,95	1,8	100	90
14I	175-176	nada	2,10	0,3	82,6	58,6
14J*	200-204	0,5	nada	5,0	97,7	83,2
14K*	161-164	0,5	nada	4,0	87,3	79,3

\* Preparado a partir de una muestra de formanilida de sodio diferente de la 14A-14I

1 Aunque la invención se ha ilustrado por medio  
de ejemplos típicos, no se limita a ellos. Pueden hacerse,  
en los ejemplos de la invención elegidos con fines de ilus-  
tración, cambios y modificaciones que no constituyen sepa-  
5 ración del espíritu y objeto de la invención.

10

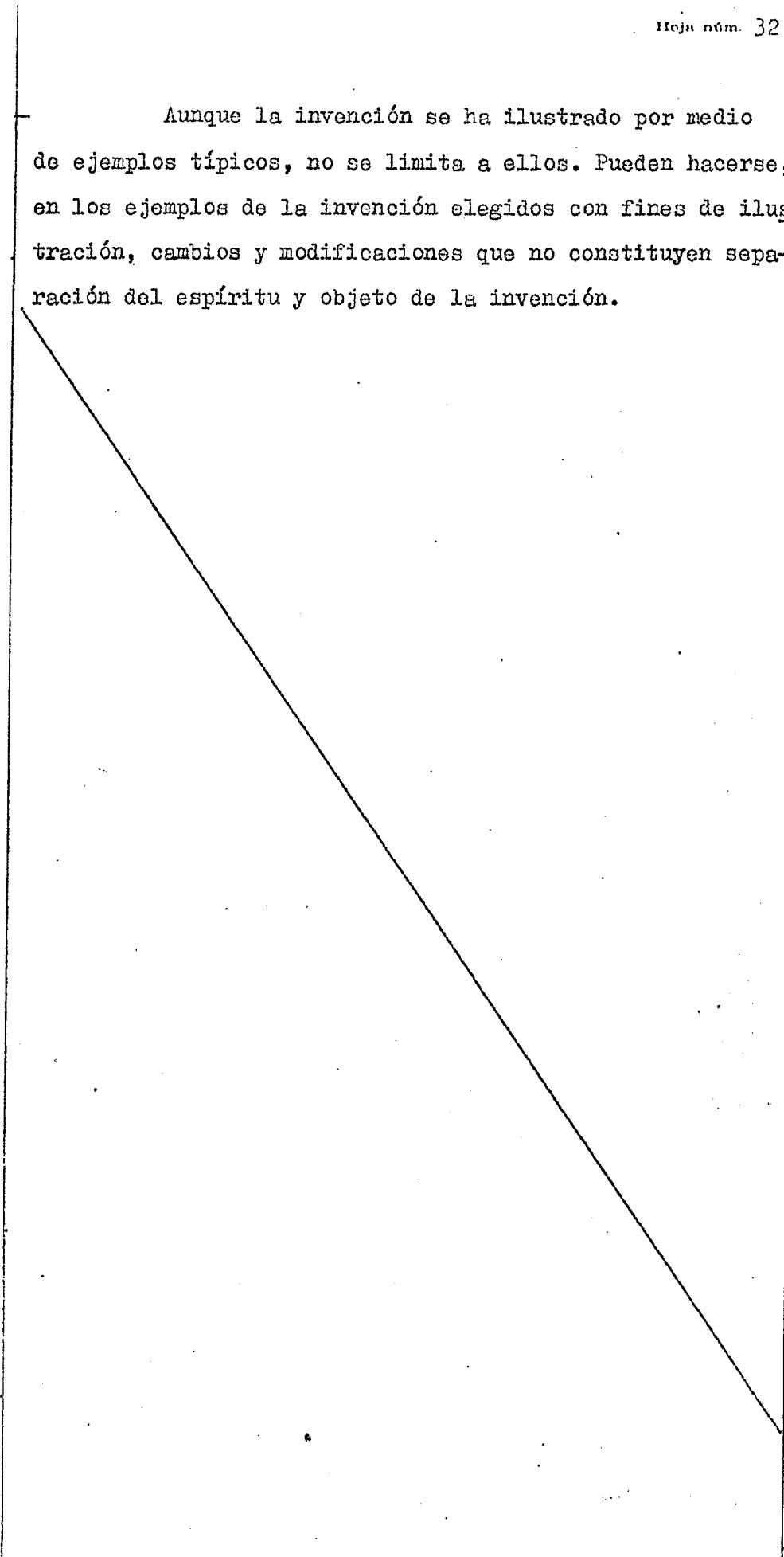
15

20

25

30

10118



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar nitrodianilamina, que comprende hacer reaccionar (A) sal de metal alcalino del derivado de formilo de una amina aromática primaria en la que el metal alcalino es potasio, cesio, rubidio o sus mezclas, con (B) nitrohaloareno que contiene halógeno reactivo con dicha sal, prefomándose la sal de metal alcalino.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la sal es formanilida de metal alcalino o formanilida de metal alcalino sustituida en el núcleo de benceno por uno o más sustituyentes de alcoholilo, alcoxilo, nitro, fluoro o cloro, y el nitrohaloareno es nitrohalobenceno.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el metal alcalino es potasio.

25

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que A es formanilida de potasio y B es p-nitroclorobenceno.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la nitrodianilamina es 4-nitrodifenilamina, y la mezcla de reacción incluye también formanilida, siendo la proporción molar de formanilida de potasio de 1,0-1,5 mo-

1 les por mol de p-nitroclorobenceno, y de formanilida de  
0,25-1,0 moles por mol de p-nitroclorobenceno, y en el que  
se calienta la mezcla de reacción.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,  
en el que la formanilida de potasio se genera a partir de  
hidróxido de potasio acuoso en presencia de p-nitrocloroben-  
ceno, se deshidrata y después se hace reaccionar con p-ni-  
troclorobenceno.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,  
en el que la proporción de formanilida es 0,25-0,65 moles  
por mol de p-nitroclorobenceno.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,  
efectuado a 155-165°C.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,  
en el que la mezcla de reacción contiene un disolvente iner-  
te no polar.

10ª.- Un procedimiento para preparar nitrodianil-  
amina.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

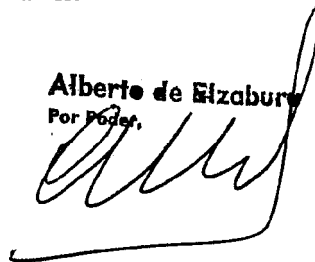
Esta Memoria consta de TREINTA Y CUATRO hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAY 1979

P.A.

25

Alberto de Elizabury  
Por Poder.



30

22059

VAL

POOR  
QUALITY